

Sol-Gel법에 의해 ZrO_2 가 코팅된 Al 양극산화막의 특성 (Properties of Al anodized films with ZrO_2 coated by sol-gel method)

박상식, 장동휘*, 이병택*

상주대학교 신소재공학과

*공주대학교 신소재공학부

1. 서론

알루미늄 전해 캐패시터는 그 유전체로서 고순도(99.99%)의 Al 박판을 양극산화시켜 Al_2O_3 의 피막을 형성하여 사용한다. 캐패시터의 정전용량을 증대시키기 위해 다양한 연구가 진행되었는데 Al_2O_3 의 유전상수(ϵ_r)는 8~9로 고정되어 있기 때문에 에칭공정인 전극의 유효표면적(A)을 증대시키려는 노력에 집중되었으나 이미 한계에 달해 더 높은 유전상수를 갖는 산화물의 적용을 통해서만 가능하다고 할 수 있는데 이러한 산화물 중에는 캐패시터 제조시 부가적인 재 산화가 이루어질 수 있는 Valve 금속류로 Al, Ta, Nb, Ti, Hf, Zr, Bi 등이 있으며 전해 캐패시터를 위한 양극산화물의 후보로 생각할 수 있다. 본 연구에서는 알루미늄 전해 캐패시터의 유전체로 적용하기 위해 졸-겔법에 의해 Al 박위에 ZrO_2 막을 형성하고 다양한 온도에서 열처리한 후 코팅층의 양극산화 과정에서 일어나는 막의 결정성과 계면특성을 조사하고 유전 및 전기적 특성을 확인하였다.

2. 실험방법

ZrO_2 졸은 제조시 Zirconium n-butoxide [$Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$ (Aldrich)]를 전구체로 사용하였으며 전해 연마된 Al박위에 담금 코팅법에 의해 ZrO_2 막을 코팅하였는데 4회에서 10회의 코팅과 건조를 반복하여 일정두께를 갖도록 하였다. 이와 같이 형성된 막들을 300~600℃의 열처리로서 1시간 동안 열처리하였다. 열처리가 완료된 시편은 증류수(1000ml)와 붕산(H_3BO_3 , 70g)을 혼합하여 pH 3.2의 화성액을 제조한 후 10A/m²의 정전류를 인가하여 400V까지 양극산화 처리를 하였다. XRD, SEM, TEM, RBS 등을 이용하여 결정성 및 조성분석을 실시하였고 정전용량, 유전손실 및 임피던스특성은 impedance-gain phase analyzer (HP4194A)에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

600℃에서 열처리된 ZrO_2 막은 결정질 구조를 가지고 성장하였으며 400V의 양극산화과정을 거친 이후 ZrO_2 막과 Al 기판의 계면에서 Al_2O_3 의 급격한 성장이 일어나며 궁극적으로 $ZrO_2/Al-ZrO_2/Al_2O_3$ 의 세층을 갖는 단면 구조를 갖는다. Al-Zr 복합산화물층의 생성여부는 졸의 코팅과 건조 후 열처리 진행에 따라 달라질 수 있으며 고온 열처리시 복합산화물층의 두께는 더 증가하였다. ZrO_2 막 코팅 후 Al_2O_3 층의 성장은 고온열처리 효과로 인해 알루미늄박의 화성시 일반적으로 생성되는 것보다 두께는 얇으면서 비교적 치밀한 층을 형성하였으며 시간에 따른 화성전압 상승속도는 ZrO_2 막의 열처리 온도가 높을 경우 증가하는데 이는 결정화도와 기공들의 분포에 따라 변화하는 것으로 보인다. ZrO_2 막을 코팅한 경우 유전손실은 순수 Al_2O_3 의 경우보다 약간 크지만 사용에는 문제가 되지 않으며 정전용량은 ZrO_2 막을 코팅하지 않은 경우보다 약 42% 큰 값을 보여 알루미늄 전해캐패시터에 적용 가능한 특성을 보였다.